云 南 植 物 研 究 1994; **16** (4): 397—400
**Acta Botanica Yunnanica**

# 蜘蛛抱蛋根茎中的甾体皂甙

陈昌祥 周俊
（中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室，昆明 650204）

**摘要** 从蜘蛛抱蛋(*Aspidistra elatior* Bl.)根茎的甲醇提取物中分离得两个甾体皂甙。经波谱解析及化学降解证明其化学结构分别为薯芋皂甙元-3-O-〔β-D-葡萄吡喃糖基（1→2)〕-〔β-D-木吡喃糖基（1→3)〕-β-D-葡萄吡喃糖基（1→4）-β-D-半乳吡喃糖甙（即蜘蛛抱蛋甙 aspidistrin）及新静诺特皂甙元-3-O-〔β-D-葡萄吡喃糖基（1→2)〕-〔β-D-木吡喃糖基（1→3)〕-β-D-葡萄吡喃糖基（1→4）-β-D-半乳吡喃糖甙，后者为一新甙，命名为新蜘蛛抱蛋甙 reoaspidistrin。

**关键词** 百合科，蜘蛛抱蛋，甾体皂甙，新蜘蛛抱蛋甙

# STEROIDAL SAPONINS FROM ASPIDISTRA ELATIOR

CHEN Chang-Xiang, ZHOU Jun
(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences,* Kunming 650204)

**Abstract** Two steroidal saponins were isolated from the rhizome of *Aspidistra elatior*. On the basis of detailed chemical and spectrascopic evidence, their structures were elucidated to be diosgenin-3-O-[β-D-glucopyranosyl(1→2)]-[β-D-xylopyranosyl(1→3)]-β-D-glucopyranosyl(1→4)-β-D-galactopyranoside(aspidistrin) and neobotogenin-3-O-[β-D-glucopyranosyl(1→2)]-[β-D-xylopyranosyl(1→3)]-β-D-glucopyranosyl(1→4)-β-D-galactopyranoside respectively. The latter is new steroidal saponin and named a neoaspidistrin.

Key words Liliaceae, *Aspidistra elatior*, Steroidal saponin, Neoaspidistrin

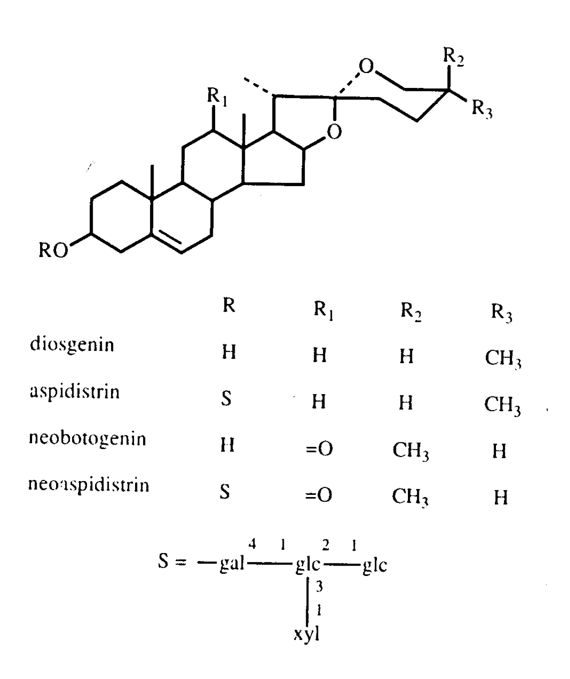
蜘蛛抱蛋(*Aspidistra elatior* Bl.)亦称蛇退，系百合科(Liliaceae)蜘蛛抱蛋属植物。具有滋阳补肾的功效，民间广泛用于治疗跌打损伤。自 1982 年以来日本学者对其进行了研究〔1,2〕，分离到若干甾体皂甙。作者对云南大理产的蜘蛛抱蛋进行了研究，从其根茎的甲醇提取物中分离得到两个甾体皂甙。本文报道我们的研究成果。

甙 A：为无色针晶。mp 283—286℃（分解）。FAB-MS 给出分子式为：$C_{50}H_{80}O_{22}$, $^{13}$C NMR(表 1)提示其甙元为薯芋皂甙元(diosgenin)，糖部分显示 4 个端基碳的信号。甙 A 经酸全水解，所得甙元与已知薯芋甙元 TLC 对照，Rf 值完全一致，且混合 mp 不下降。酸水解液中和后与已知糖对照纸层析，检查出半乳糖，葡萄糖，木糖，其比例为 1∶2∶1。糖部分的$^{13}$C NMR 化学位移值与文献上报道蜘蛛抱蛋甙(aspidistrin）糖部分的化学位移值基本一致〔1〕，其它物理常数也相符。根据以上数据，甙 A 即为前人从该植物中分离到的蜘蛛抱蛋甙，其结构为薯芋皂甙元-3-O-〔β-D-葡萄吡喃糖基（1→2)〕-〔β-D-

1994-05-20 收稿

木吡喃糖基（1→3）〕-*β*-D-葡萄吡喃糖基（1→4）-*β*-D-半乳吡喃糖甙。

**甙 B:** 为无色针晶， mp 285—289℃ （分解）。FAB-MS 给出分子离子峰为 m/z 1046 ($M^+$)$C_{50}H_{78}O_{23}$), IR 示有羰基, 螺甾缩酮环, 并提示 $C_{25}$ 为 S 构型 (912〉895 $cm^{-1}$)。$^{13}C$ NMR 谱甙元部分的化学位移与薯芋皂甙元的化学位移值不同(表 1), $C_{25}$ 位甲基往高场位移到 δ16.05 说明 $C_{25}$ 应为 S 构型与 IR 提示一致。$C_{12}$ 位消失, 在 δ213.06 出现一个季碳信号, 提示 $C_{12}$ 位存在羰基, 而 $C_{11}$ 和 $C_{13}$ 位分别低场位移 15.59 和 14.58 ppm 达到 δ37.19 及 55.16, 进一步证明 $C_{12}$ 位存在羰基。据此推测甙元为新静诺特皂甙元(neobotogenin)。




甙 B 经酸全水解所得甙元的 $^1H$ NMR, $^{13}C$ NMR 和其它物理常数与文献值一致〔3〕。故甙元为新静诺特皂甙元。水解液中和后纸层析检出木糖, 葡萄糖和半乳糖, 其比例为 1∶2∶1。甙 B 糖部分的 $^{13}C$ NMR 化学位移值与前述甙 A 和 aspidistrin 糖部分的化学位移值一致。FAB-MS 给出的主要碎片离子峰为 m/z 883$(M-glc)^+$, 913$(M-xyl)^+$, 573$(M-2glc-xyl)^+$, 进一步证明糖的连接顺序与上述两个皂甙一致。故甙 B 的化学结构为: 新静诺特皂甙元-3-O-〔*β*-D-葡萄吡喃糖基（1→2）〕-〔*β*-D-木吡喃糖基（1→3）〕-*β*-D-葡萄吡喃糖基（1→4）-*β*-D-半乳吡喃糖甙。该甙为一新的甾体皂甙, 命名为新蜘蛛抱蛋甙(neoaspidistrin)。

# 实验部分

熔点用显微熔点仪测定，温度未校正。$^1H$ NMR 和 $^{13}C$ NMR 用 Bruker AM-400 超导核磁共振仪测定, 以 TMS 为内标, $C_5D_5N$ 为溶剂。IR 使用 Perkin-Elmer577 分光光度仪测定，KBr 压片。FAB-MS 使用 VGZAB-HS 质谱仪，EI-MS 使用 Finnegan-4510。硅胶（100—200 目）及硅胶 H 为青岛海洋化工厂生产。硅胶薄层析 Kieselgel 60 $F_{254}$ 板（0.2mm, Merck）。反相柱层析使用 Lichroprorep Rp-8 (40-63μm, Merck)，显色剂 7%硫酸乙醇液。

大理产蜘蛛抱蛋 1 kg 根茎，用 MeOH 回流提取 4 次。提取物经硅胶柱层析分离纯化，用 $CHCl_3$-MeOH-$H_2O$(8∶2∶0.1—7∶3∶0.5)洗脱。再经硅胶 H 柱层析，用 $CHCl_3$-MeOH-$H_2O$(8∶2∶0.1）洗脱得 1.1 g，该洗脱部分经 Rp-8 反相柱层析纯化, 用 MOH-$H_2O$(8.5∶1.5, v/v)洗脱得甙 A 0.5g(0.05%)和甙 B 0.3g(0.03%)。

**甙 A:** mp 283—286℃ (分解) IR$\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 3200—3400(OH); $^1H$ NMR: 5.55(1H, d, J=7.5Hz, xyl $C_1$-H), 5.19(1H, d, J=7.9Hz, glc $C_1$-H), 5.14(1H, d, J=7.9Hz, glc $C_1$-H), 4.86(1H, d, J=7.56Hz gal. $C_1$-H), 1.14(3H, d, 1=6.8Hz $C_{21}$-$H_3$), 1.08(3H, d, J=7.0 $C_{27}$-$H_3$), 0.93(3H, s, $C_{19}$-$H_3$), 0.88(3H, s, $C_{18}$-$H_3$). $^{13}C$ NMR 见表 1 和 2. FAB-MS m/z: 1032($M^+$, $C_{50}H_{80}O_{22}^+$), 899$[M-133(xyl)]^+$, 876$[M+Li-163(glc)]^+$, 584$[M+Li-456(2glc+xyl)-H]^+$.

甙 A 的酸水解: 取 A 50mg 溶于 10mL 甲醇中, 加入 4mol／L 盐酸 10mL, 回流水解 4h。加入 10mL 水后回收甲醇, 冷却过滤得甙元。甙元经 MeOH 重结晶, mp 204—205℃, 与已知 diosgenin 混合 mp 204—206℃, TLC 水解液经强碱型 732 离子交换树脂处理后检查糖。纸层析展开剂为正丁醇-苯-吡啶-水(5∶1∶3.3), 检查出葡萄糖, 木糖, 半乳糖(2∶1∶1)。

甙 B: mp 285—290℃(分解) $IR\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 3300—3500(OH), 1700(C=O), 980, 912, 895(912>895); $^1H$ NMR 5.51(1H, d, J=7.6Hz, xyl $C_1$-H), 5.15(1H, d, J=7.6Hz, glc $C_1$-H), 5.11(1H, d, J=7.7Hz, glc $C_1$-H), 4.83(1H, d, J=7.4Hz, gal $C_1$-H), 1.33(3H, d, J=6.7Hz, $C_{21}$-$H_3$), 1.09(3H, s, $C_{18}$-$H_3$), 1.073(3H, d, J=7.0Hz, $C_{27}$-$H_3$), 0.926(3H, s, $C_{19}$-$H_3$), $^{13}C$ NMR (见表 1 和表 2)。 FAB-MS m／z: $M^+$1046($M^+$, $C_{50}H_{78}O_{23}^+$), 913[M-133(xyl)]$^+$, 883[M-163(glc)]$^+$, 750[M-296(glc+xyl)]$^+$, 589[M-457(2glc+xyl-H)]$^+$, 457[2glc+xyl]$^+$。

**表 1 甙元部位的$^{13}C$ NMR 化学位移**

Table 1 $^{13}C$ NMR chemical shifts of aglycon moieties in pyridine-$d_5$(ppm)

| C | diosgenin | aspidistrin | nebotogenin[3] | nebotogenia | neoaspidistrin |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 37.6 | 37.61 | 36.9 | 36.92 | 37.73 |
| 2 | 30.2 | 30.25 | 31.3 | 31.52 | 30.0 |
| 3 | 78.5 | 78.41 | 71.2 | 71.40 | 78.65 |
| 4 | 39.4 | 39.36 | 42.0 | 42.09 | 39.24 |
| 5 | 141.2 | 141.18 | 140.9 | 140.73 | 141.09 |
| 6 | 121.6 | 121.74 | 121.0 | 121.16 | 121.55 |
| 7 | 32.4 | 32.29 | 31.6 | 31.63 | 31.93 |
| 8 | 32.0 | 31.80 | 30.9 | 31.35 | 31.10 |
| 9 | 50.5 | 50.43 | 52.2 | 52.27 | 52.54 |
| 10 | 37.2 | 37.17 | 37.2 | 37.26 | 37.50 |
| 11 | 21.2 | 21.24 | 37.4 | 37.41 | 37.19 |
| 12 | 40.0 | 40.01 | 213.4 | 213.36 | 213.06 |
| 13 | 40.6 | 40.58 | 54.8 | 54.82 | 55.116 |
| 14 | 56.8 | 56.78 | 56.0 | 56.06 | 56.23 |
| 15 | 32.3 | 32.41 | 31.3 | 31.44 | 31.71 |
| 16 | 81.2 | 81.33 | 79.4 | 79.38 | 79.87 |
| 17 | 63.1 | 62.84 | 53.2 | 53.27 | 54.05 |
| 18 | 16.4 | 16.45 | 15.9 | 15.88 | 16.44 |
| 19 | 19.5 | 19.52 | 19.0 | 19.02 | 18.09 |
| 20 | 42.1 | 42.60 | 42.8 | 42.84 | 43.31 |
| 21 | 15.0 | 14.99 | 13.1 | 13.09 | 13.84 |
| 22 | 109.3 | 109.9 | 109.7 | 109.78 | 110.03 |
| 23 | 31.8 | 31.80 | 26.1 | 26.13 | 26.58 |
| 24 | 29.4 | 29.50 | 25.8 | 25.85 | 26.31 |
| 25 | 30.7 | 30.70 | 27.10 | 27.13 | 27.66 |
| 26 | 67.0 | 65.25 | 65.20 | 65.25 | 65.43 |
| 27 | 17.3 | 17.20 | 16.0 | 16.08 | 16.05 |

甙 B 酸水解: 取甙 B 120mg 溶于 12.5 mL 二氧六烷, 加入 12.5 mL 4mol／L 盐酸回流水解 4h, 加入 13mL 水, 蒸除二氧六烷, 用 $CHCl_3$ 提取 3 次得提取物 35mg。经硅胶 H 柱层析纯化, 用石油醚-乙酸乙酯(6∶4)洗脱, MeOH 重结晶, 得新静诺特皂甙元无色针晶 20mg, mp 205—207℃, $IR\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 3300—3500(OH), 1700(C=O), 1652(C=C), 950, 912, 895(912>895). EI-MS m／z: 428($M^+$, $C_{27}H_{40}O_4^+$),

410$(M-H_2O)^+$, 139$(C_9H_{15}O)^+$, 126$(C_8H_{14}O)^+$. $^{13}C$ NMR 见表 1, 水解液按甙 A 方法纸层析检出葡萄糖、半乳糖和木糖, 比例为 12∶1∶1。

新静诺特皂甙元的乙酰化反应: 5 mg 于醋酐-吡啶常温常法乙酰化, 得乙酰化物 mp 213—215℃, EI-MS m/z: 470$(M^+, C_{29}H_{42}O_5)$, 139$(C_9H_5O)^+$。

**表 2 糖部位的 $^{13}C$ NMR 化学位移**

Table 2 $^{13}C$ NMR chemical shifts of sugar moieties in pyridine-$d_5$(ppm)

| | aspidistrin [1] | aspidistrin | neoaspidistrin |
|---|---|---|---|
| gal 1 | 102.8 | 102.85 | 102.90 |
| 2 | 73.1 | 73.24 | 73.22 |
| 3 | 75.3 | 75.38 | 75.65 |
| 4 | 79.7 | 79.92 | 79.98 |
| 5 | 76.0 | 76.21 | 76.17 |
| 6 | 60.7 | 60.71 | 60.81 |
| glc 1 | 104.9 | 105.11 | 105.01 |
| 2 | 81.2 | 81.33 | 81.29 |
| 3 | 87.2 | 87.04 | 87.21 |
| 4 | 70.7 | 70.84 | 70.87 |
| 5 | 77.9 | 77.87 | 77.94 |
| 6 | 62.7 | 62.57 | 62.65 |
| glc 1 | 104.9 | 105.01 | 105.01 |
| 2 | 75.1 | 75.15 | 75.17 |
| 3 | 78.6 | 78.69 | 78.65 |
| 4 | 70.5 | 70.54 | 70.54 |
| 5 | 77.5 | 77.63 | 77.61 |
| 6 | 63.1 | 63.05 | 63.06 |
| xyl 1 | 104.7 | 104.84 | 104.77 |
| 2 | 75.6 | 75.62 | 75.42 |
| 3 | 78.6 | 78.41 | 78.27 |
| 4 | 71.3 | 71.18 | 71.30 |
| 5 | 67.2 | 67.37 | 67.35 |

gal: galactose, glc: glucose, xyl: xylose

**致谢** 连红兵参加部分实验室工作, 波谱测试由本室物理仪器组测定, 植物样品由李恒教授鉴定。

## 参 考 文 献

〔1〕 Yasuaki Hiraj, Tenji Konishi, Shuichi Sanada *et al*. Studies on the constituents of *Aspidistra elatior* Blume I. On the steroids of the undergroud part. *Chem Pharm Bull*, 1982, **30**(10): 3476—3484.

〔2〕 Tenji konishi, Shu Kiyosawa, Junzo Shoji. Studies on the constituents of *Aspidistra elatior* Blume Ⅱ, On the steroidal glycosides of the leaves (1). *Chem Pharm Bull*, 1984, **32**(4): 1451—1460.

〔3〕 Elgamal M H A, Bedour M S. Steroidal sapogenins: part ⅩⅥ-carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of some natural & synthetic steroidal sapogenins. *Indian J Chem*, 1980, **19B: 549—551.**